

PARTIAL TRANSLATION OF WO 99/51197

Claim 1

A cosmetic composition comprising (a) deoxyribonucleic acid and (b) UV filter.

Claim 5

The composition of any one of Claims 1 to 4, wherein the UV filter is at least one antioxidant selected from the group consisting of superoxide dismutase, tocopherol (vitamin E), and ascorbic acid (vitamin C).

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/42, 7/48	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/51197 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02203 (22) Internationales Anmeldedatum: 31. März 1999 (31.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 15 086.5 6. April 1998 (06.04.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Postfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖRNER, Viola [DE/DE]; Angerstrasse 49, D-40593 Düsseldorf (DE). KÜHNE, Sabine [DE/DE]; Bachstrasse 97, D-42781 Haan (DE). WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: SUNSCREENS (54) Bezeichnung: SONNENSCHUTZMITTEL (57) Abstract The invention relates to cosmetic agents containing desoxyribonucleic acids and UV-light protection filters, and to the use of said agents for producing sunscreens and after-sun preparations. (57) Zusammenfassung Vorgeschlagen werden kosmetische Mittel enthaltend Desoxyribonucleinsäuren und UV-Lichtschutzfilter sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln und After-Sun Präparaten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Sonnenschutzmittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft kosmetische Mittel enthaltend Desoxyribonucleinsäuren und UV-Lichtschutzfilter, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Sonnenschutzmittel und After-Sun Präparaten.

Stand der Technik

Unter dem Einfluß von Sonnenstrahlung kommt es zur Pigmentierung normaler Haut durch die Bildung von Melaninen. Dabei ruft die Bestrahlung mit langwelligem UV-A Licht die Dunkelung der in der Epidermis bereits vorhandenen Melaninkörper hervor, ohne daß schädigende Folgen zu erkennen sind, während die kurzwellige UV-B Strahlung die Bildung neuen Melanins bewirkt. Ehe das schützende Pigment jedoch gebildet werden kann, unterliegt die Haut der Einwirkung der ungefilterten Strahlung, die je nach Expositionsdauer zu Hautrötungen (Erythemen), Hautentzündungen (Sonnenbrand) oder gar Brandblasen führen kann. Die mit derartigen Hautläsionen verbundenen Belastungen des Organismus, beispielsweise im Zusammenhang mit der Ausschüttung von Histaminen, kann zusätzlich zu Kopfschmerzen, Mattigkeit, Fieber, Herz- und Kreislaufstörungen und dergleichen führen. Daneben können Langzeitexpositionen zu kumulativer DNA-Schädigung führen, die in Hautkrebs resultieren kann. Für den Verbraucher, der sich vor den schädlichen Aspekten der Sonneneinstrahlung schützen will, bietet der Markt eine Vielzahl von Produkten, bei denen es sich ganz überwiegend um Öle und milchige Emulsionen handelt, die neben einigen Pflegestoffen vor allem synthetische UV-Lichtschutzfilter enthalten. So beschreibt die **US 4,707,354** (Alpen Tau Inc.) kosmetische Mittel mit einer Kombination von UV-Lichtschutzfiltern und Allantoin. Übersichten zu synthetischen UV-Lichtschutzfiltern finden sich beispielsweise in P. Finkel in *Parf.Kosm.* **76, 432 (1995)** und S. Schauder in *Parf.Kosm.* **76, 490 (1995)**.

Dennoch besteht im Markt weiterhin das Bedürfnis nach Produkten mit einem verbesserten Leistungsspektrum. Für die Leistungsbeurteilung solcher Produkte ist vor allem relevant, inwiefern sie in der Lage sind, die schädigenden Wirkungen der UV-Strahlung auf die Haut und insbesondere auf die Nucleinsäuren der Hautzellen zu verhindern. Des weiteren sind Hautverträglichkeit sowie der Einsatz natürlicher Produkte beim Kunden gefragt.

Besonderes Interesse gilt dabei Zubereitungen, die eine Einarbeitung von größeren Mengen UV-Lichtschutzfiltern erlauben, ohne daß im Laufe der Lagerung eine Phasentrennung bzw. eine Sedimentation stattfindet. Eine nach der Phaseninversionstemperaturmethode hergestellte Formulierung,

wie beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 066 144 (L'Oreal) beschrieben, neigt bei der Einarbeitung von größeren Mengen Titandioxid sehr rasch zur Ausscheidung des dispergierten Feststoffes. Ein weiteres Problem besteht darin, daß viele UV-Lichtschutzfilter mit den weiteren Bestandteilen der Rezeptur in Wechselwirkung treten können, was zu einer chemischen Reaktion und ebenfalls zu einer Abnahme der Lagerbeständigkeit führt. Schließlich wünscht der Verbraucher Formulierungen, die auch gegenüber sehr empfindlicher Haut eine hohe hautkosmetische Verträglichkeit aufweisen, wie z.B. Gele. Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Sonnenschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch besondere Phasenstabilität, Lagerbeständigkeit sowie Transparenz und Verträglichkeit gegenüber empfindlicher Haut auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische Mittel, enthaltend

- (a) Desoxyribonucleinsäuren und
- (b) UV-Lichtschutzfilter.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch die Kombination von Desoxyribonucleinsäuren und UV-Lichtschutzfiltern Produkte erhalten werden, die ein Absorptionsspektrum zeigen, das sich für den Einsatz in Sonnenschutzmitteln eignet und gleichzeitig eine hohe Hautverträglichkeit aufweist. Durch den Einsatz von Desoxyribonucleinsäuren weisen diese Mittel ein Absorptionsspektrum auf, welches zum Schutz der körpereigenen Nucleinsäuren besonders geeignet ist. Da die eingesetzten Desoxyribonucleinsäuren ein identisches Absorptionsspektrum wie die körpereigenen Nucleinsäuren besitzen, ist nicht nur eine sehr effektive UV-Absorption gewährleistet, sondern es wird gleichzeitig noch ein antioxidativer Schutz erreicht: die schädigenden Wirkungen der UV-Strahlen erreichen zunächst die Desoxyribonucleinsäuren der kosmetischen Mittel und schützen so die körpereigenen Nucleinsäuren vor strahleninduzierten Schäden. Die Kombination von Desoxyribonucleinsäuren mit UV-Lichtschutzfiltern führt somit zu einem besonders effektiven Schutz der Haut vor den schädlichen Wirkungen der Sonnenstrahlung bei gleichzeitig hoher Verträglichkeit dieser Mittel. Diese Wirkung ist alleine durch die Kombination bekannter Lichtschutzfaktoren nicht möglich. Des weiteren ist es möglich durch geeignete Wahl der Komponente (b) Mittel zu erhalten, die ausschließlich auf Basis natürlicher Rohstoffe hergestellt werden. Dies ist besonders hinsichtlich der Verträglichkeit der Endprodukte von Bedeutung. In einer Ausführungsform der Erfindung liegen die Komponenten (a) und (b) in Form von sog. Sonnenschutzgelen auf Basis wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösungen vor. In einer weiteren Ausführungsform können diese Komponenten in Form von Sonnenölen eingesetzt werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, daß als weitere Komponenten (c) Emulgatoren und (d) Ölkörper eingesetzt werden können. Je nach Wahl der Komponenten (c) und (d) kann man O/W oder W/O Emulsionen enthalten (Sonnenmilch und Sonnencremes). Die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel zeichnen sich durch Phasenstabilität und Lagerbeständigkeit aus. Durch die Kombination von UV-Lichtschutzfiltern mit Desoxyribonucleinsäuren ist es möglich, stabile Produkte mit besonders hohem Schutzfaktor für die Haut zu erhalten, die gleichzeitig eine gute Hautverträglichkeit zeigen.

Desoxyribonucleinsäuren

Unter Desoxyribonucleinsäuren (DNA) werden hochmolekulare, fadenförmige Polynucleotide verstanden, die sich von 2'-Desoxy- β -D-ribonucleosiden ableiten, die ihrerseits wieder von äquivalenten Mengen einer Nucleobase und der Pentose 2-Desoxy-D-ribo-furanose aufgebaut werden. Der Einsatz von Nucleinsäuren als Wirkstoffe in der Kosmetik ist bekannt. So werden beispielsweise in der französischen Patentanmeldung **FR-A1 2511253** Haut- und Sonnenschutzmittel mit einem Gehalt an hochpolymerisierter DNA vorgeschlagen. Aus der japanischen Offenlegungsschrift **JP-A2 62/096404** (Kanebo) sind kosmetische Zusammensetzungen mit Nucleinsäuren und Diisopropylamindichloracetat bekannt. Gegenstand der französischen Patentschrift **FR-B1 2620024** (Soc.d'Etudes Dermatologiques) sind Zubereitungen, enthaltend Nucleinsäurederivate als Radikalfänger. Beispiele sind Adenin, Guanosin, Xanthin, Hypoxanthin, Uracil und Ribonucleinsäure. In der internationalen Patentanmeldung **WO 95/01773** (Boston University) wird ein Verfahren zur Stimulation der Pigmentproduktion beschrieben, bei dem man DNA-Fragmente, bevorzugt Dinucleotide, in liposomaler Form in die Epidermis transportiert. Gegenstand der deutschen Patentanmeldung **DE-A1 4323615** sind schließlich Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Nucleinsäuren und deren Fragmenten als Anti-Ageing- und Sonnenschutzcremes. Aus der **DE-T1 3990820** (Laboratoires Serobiologique) sind weiterhin Lichtschutzmittel auf Basis von Ribonucleinsäuren bekannt, ebenso wie aus dem US-Patent **US 5,039,516** (Dento-Med Industries).

Als Nucleobasen kann die DNA die Purinderivate Adenin und Guanin sowie die Pyrimidine Cytosin und Thymin enthalten. In den Nucleinsäuren sind die Nucleobasen N-glykosidisch mit Kohlenstoffatom 1 der Ribose verknüpft, wodurch im Einzelfall Adenosine, Guanosine, Cytidine und Thymidine entstehen. In den Säuren verknüpft eine Phosphatgruppe die 5'-Hydroxygruppe der Nucleoside mit der 3'-OH-Gruppe der jeweils folgenden durch eine Phosphodiesterbrücke unter Ausbildung von Einzelstrang-DNA. In der Regel liegt die DNA doppelsträngig vor (Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den entsprechenden Basen). Je nach Behandlung der Nucleinsäuren, kann die DNA sowohl in Form von Doppelsträngen und/oder Einzelsträngen vorliegen. Unter dem Begriff Desoxyribonucleinsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung werden sowohl doppel- als auch einzelsträngige Desoxyribonucleinsäuren verstanden, des weiteren Mischungen aus Einzelsträngen

und Doppelsträngen. Wegen des großen Verhältnisses von Länge zu Durchmesser neigen DNA-Moleküle schon bei mechanischer Beanspruchung, etwa bei der Extraktion, zu Strangbruch. Aus diesem Grunde kann das Molekulargewicht der Nucleinsäuren 10^3 bis 10^9 Dalton erreichen. Im Sinne der Erfindung werden konzentrierte DNA-Lösungen eingesetzt, die sich durch ein flüssig-kristallines Verhalten auszeichnen. Vorzugsweise werden Desoxyribonucleinsäuren eingesetzt, die aus marinen Quellen beispielsweise durch Extraktion von Fischsperma erhalten werden und die ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 5.000.000 Dalton aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von einzelsträngigen Desoxyribonucleinsäuren marinen Ursprungs mit einem Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 Dalton. Die Desoxyribonucleinsäuren können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0,001 bis 2,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - enthalten sein.

UV-Lichtschutzfilter

Unter **UV-Lichtschutzfiltern** sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3-phenyl-zimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon.
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;

- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-borylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-boryliden)sulfonsäure und deren Salze.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Estern der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäureiso-pentylester, 2-Cyano-3-phenyl-zimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene). Desweiteren ist die Verwendung von Derivaten des Benzophenons, insbesondere 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon sowie der Einsatz von Propan-1,3-dionen, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion bevorzugt.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C). Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** zu entnehmen. Der Anteil der Lichtschutzmittel an den erfindungsgemäßen Mitteln liegt - bezogen auf die Mittelüblicherweise bei 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%. Die erfindungsgemäßen Mittel als solche können 1 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Wasser enthalten. Werden als Lichtschutzmittel organische Verbindungen eingesetzt, können zur Herstellung der Zubereitungen deren co-emulgierenden Eigenschaften mitgenutzt werden.

Emulgatoren

Als **Emulgatoren** (Komponente c) kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (c1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (c2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (c3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (c4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (c5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (c6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (c7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (c8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (c9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (c10) Wollwachsalkohole;
- (c11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (c12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE-PS 1165574** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (c13) Polyalkylenglycole
- (c14) Betaine
- (c15) Esterquats.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE-PS 20 24 051** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind. Des weiteren können als anionische Emulgatoren Alkylethersulfate, Monoglyceridsulfate, Fettsäuresulfate, Sulfosuccinate und/oder Ethercarbonsäuren eingesetzt werden. Die Emulgatoren können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - enthalten sein.

Ölkörper

Als Ölkörper (Komponente d) kommen Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-

Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoessäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoessäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Ölkörper können ferner auch Siliconverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, alkyl- und/oder glykosidmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Die Ölkörper können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - enthalten sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von Desoxyribonucleinsäuren und UV-Lichtschutzfiltern zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln und After-Sun Präparaten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe und gezielte Schutzwirkung und gleichzeitige Phasenstabilität bei besonders vorteilhafter hautkosmetischer Verträglichkeit aus. Dabei können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise als Creme, Milch, Öl, Gele oder auch Lippenstift vorliegen. Typische Zubereitungen enthalten 0,001 bis 2,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf das Mittel- der Komponente (a) Desoxyribonucleinsäuren und 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% -bezogen auf das Mittel- Komponente (b) UV-Lichtschutzfilter.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform haben die Zubereitungen folgende Zusammensetzung

- (a) 0,001 bis 2,5 , vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% Desoxyribonucleinsäuren
- (b) 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter
- (c) 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Emulgatoren und
- (d) 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% Ölkörper.

Die Angabe der Gew.-% bezieht sich dabei auf das fertige Mittel. Innerhalb der genannten Konzentrationsbereiche werden besonders stabile und feinteilige Emulsionen erhalten.

Als weitere Inhaltsstoffe können sie in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Tenside enthalten. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycol-distearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacryamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lämequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethyl-

aminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemvion), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als **Quellmittel** für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;

- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Ismethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiver-

öl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydro-
myrcenol, Lilial, Lyrall, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton,
Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl,
Mandarinöl, Orangenöl, Allylarnylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damas-
cone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl,
Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und
Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen ver-
wendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation **"Kosmetische Färbemittel" der Farbstoff-
kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106**
zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1
Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen
auf die Mittel - betragen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von
Mitteln, enthaltend

- (a) Desoxyribonucleinsäuren und
- (b) UV-Lichtschutzfilter

zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln sowie zur Herstellung von After-Sun Präparaten. Diese Mittel
können in üblichen Formulierungen, wie Cremes, Lotionen, Milch, Ölen, aber auch Gelen und
Lippenstiften vorliegen.

Beispiele

Folgende Produkte wurde hergestellt und auf ihre Hautverträglichkeit getestet. Die Hautverträglichkeit wurde von 10 Probanden getestet. Verglichen wurden jeweils die erfindungsgemäßen Rezepturen im Vergleich zu den entsprechenden Basisrezepturen (ohne Lichtschutzfilter und marine DNA). „0“ bedeutet kein Unterschied im Hautgefühl und in der Hautverträglichkeit „+“ bedeutet spürbare Verbesserung, „++“ bedeutet deutliche Verbesserung.

Tab. 1 Sonnenschutzmittel (Mengenangaben als Gew.-%)

1a) Sonnenschutzcreme	
Glyceryl Stearate (and) Ceteareth-12/20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	5,0
Decyl Oleate	3,0
Cetearyl Isononanoate	3,0
Glycerin (86 Gew.-%ig)	3,0
Tocopherol	3,0
Desoxyribonucleinsäure ¹⁾	1,0
Wasser	Ad 100
1b) Sonnenschutzemulsion	
Glyceryl Stearate (and) Ceteareth-12/20 (and) Cetearyl alcohol (and) Cetyl Palmitate	5,0
Decyl Oleate	3,0
Cetearyl Isononanoate	3,0
Octyl Methoxycinnamate	7,5
Glycerin (86 Gew.-%ig)	3,0
Desoxyribonucleinsäure ¹⁾	1,0
Wasser	Ad 100

Sowohl Produkt 1a) als auch 1b) wurden hinsichtlich ihrer Hautverträglichkeit mit „++“ bewertet.

Tab. 2 O/W-Sonnenschutzemulsionen (Mengenangaben als Gew.-%) Rezepturen 1 und 2

Komponente	1	2
Octyl Dodecanol	18,0	16,0
Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol (50 : 50)	4,5	4,2
Desoxyribonucleinsäure (DNA) ¹⁾	0,5	0,5
Benzophenone-3	-	2,0
Octyl Methoxycinnamate	-	7,5
Titandioxid	5,0	-
Zinkoxid	5,0	-
Octyl Triazone	-	6,0
Glycerin	5,0	5,0
Wasser		
Hautverträglichkeit	+	+

Tab. 3 Sonnenschutzlotion (Mengenangaben als Gew.-%) Rezepturen 3 bis 7

Komponente	Handelsname	3	4	5	6	7
Glyceryl stearate, Ceteareth-20, Ceteareth- 12, Cetearyl Alcohol, Cetyl palmitate	Emulgade SE	6,0	4,7	8,0	6,0	8,0
C16-C18 Fettalkohol	Lanette 0	1,5	-	1,0	-	1,0
Decyloleat	Cetiol V	4,0	-	-	-	-
Octylstearat	Cetiol 868	8,0	6,0	-	-	-
Ceteareth-20	Eumulgin-B-2		1,3	-	-	-
marine DNA ¹⁾	Hydagen MDNA ¹⁾	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Coco-caprylate/caprates	Cetiol LC				3,0	3,0
Glycerol	Glycerin (86 gew.-%ig)	5,0	5,0	3,0	3,0	3,0
Shea Butter	Cetiol SB 45				2,0	2,0
Cetearyl isononanoate	Cetiol SN	-	6,0	3,0	3,0	3,0
Isoamyl-p- methoxycinnamate	Neo-Heliopan E 1000	4,0	4,0	4,0	-	-
Benzophenone-3	Neo-Heliopan BB (=Uvinul M 40)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Octyl-methoxycinnamate	Parsol MCX	-	-	-	7,5	7,5
Butyl methoxy- dibenzoylmethane	Parsol 1789	-	-	-	2,5	2,5
Carbomer (Polyacrylsäure)	Carbopol-980 (2 gew.-%ig)	-	-	-	15,0	15,0
Natriumhydroxidlösung	Natronlauge (20 gew.-%ig)	-	-	-	0,18	0,18
Tocopherol	Copherol F 1300	1,0	1,0	1,0	-	-
Tocopherolacetat	Copherol 1250	-	-	-	1,0	1,0
Konservierungsstoffe	Phenonip	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser						
Hautverträglichkeit		++	++	++	++	++

Tab. 4 Sonnenschutzlotion (Mengenangaben als Gew.-%) Rezepturen 8 und 9

Komponente	Handelsname	8	9
Glyceryl stearate, Cetearyl stearate, Cetyl palmitate, Coco-glycerides	Cutina CBS	8,0	-
Glyceryl stearate, Ceteareth-20, Ceteareth-12, Cetearyl Alcohol, Cetyl palmitate	Emulgade SE	-	6,0
Ceteareth-12	Eumulgin-B-1	4,0	-
C 16-C 18 Fettalkohol	Lanette 0	2,0	-
Diethylcyclohexane	Cetiol S	7,0	6,0
Octyldodecanol	Eutanol G	4,5	4,0
Shea butter	Cetiol SB 45	2,0	2,0
Tocopherol	Copherol F 1300	3,0	3,0
Titandioxide	Hombitec-L-5	2,0	-
Octyl-methoxycinnamate	Parsol MCX	7,5	7,5
Butyl methoxydibenzoylmethane	Parsol 1789	2,0	2,0
Trennmittel	Baysilon M 350	1,0	1,0
Glyceryl stearate	Cutina MD	-	2,0
Zinkoxid	Zinkoxid	-	2,0
Glycerol	Glycerin (86 gew.-%ig)	3,0	3,0
Marine Desoxyribonucleinsäure ¹⁾	Hydagen MDNA ¹⁾	0,5	0,5
Magnesium aluminium silicate	Veegum	-	1,0
Xanthan gum	Keltrol BT	-	0,5
Wasser		ad 100	
Hautverträglichkeit		++	+

Tab. 5 Lipenschutzstifte (Mengenangaben als Gew.-%) Rezepturen 10 und 11

Komponente	Handelsname	10	11
Cera alba bees wax	Bienenwachs 8100	6,5	5,0
Candelilla wax	Candelilla Wax	7,0	5,0
Carnauba wax	Carnauba Wax	5,5	7,0
Ricinusfettsäuretriglycerid	Castor Oel	18,0	18,0
Tocopherol	Copherol F 1300	2,0	2,0
Polyglyceryl-2-	Dehymuls PGPH	4,0	4,0
Dipolyhydroxystearate			
Octyldodecanol	Eutanol G	17,0	17,0
	Farbpigmente	2,0	
Soybean sterol	Generol 122 N	2,5	
Glyceryl laurate	Monomuls 90-L 12	3,0	3,0
Caprylic/capric triglyceride	Myritol 318	14,0	14,0
Propylene glycol	Myritol PC	6,0	6,0
dicaprylate/dicaprate			
Marine DNA ¹⁾	Hydagen MDNA ¹⁾	0,5	0,5
Butyl methoxy-	Parsol 1789	2,5	2,5
dibenzoylmethane			
Benzophenone-3	Neo-Heliopan BB	1,0	1,0
Aqua	Wasser	Ad 100	
Hautverträglichkeit		++	++

¹⁾ Desoxyribonucleinsäure: Molekulargewicht ca. 70000, Reinheit (bestimmt durch spektrophotometrische Messung der Absorption bei 260 nm sowie 280 nm): mindestens 1,7.

1. Kosmetische Mittel, enthaltend
 - (a) Desoxyribonucleinsäuren und
 - (b) UV-Lichtschutzfilter
2. Kosmetische Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als weitere Komponenten (c) Emulgatoren und (d) Ölkörper enthalten.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie UV-Lichtschutzfilter enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 3-Benzylidencampher und dessen Derivaten, 4-Aminobenzoessäurederivaten, Estern der Zimtsäure, Estern der Salicylsäure, Derivaten des Benzophenons, Estern der Benzalmalonsäure, Triazinderivaten, Propan-1,3-dionen, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salzen, Sulfonsäurederivaten von Benzophenonen, Sulfonsäurederivaten des 3-Benzylidencamphers, sowie Benzoylmethanderivaten.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als UV-Lichtschutzfilter feindisperse Metalloxide bzw. Salze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat.
5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als UV-Lichtschutzmittel Antioxidantien enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Superoxid-Dismutase, Tocopherolen (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).
6. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Estern von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Ölen, verzweigten primären Alkoholen; substituierten Cyclohexanen, linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoessäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-

Alkoholen, Dialkylethern, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen sowie Siliconölen.

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von
- (c1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
 - (c2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
 - (c3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten;
 - (c4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga;
 - (c5) Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - (c6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinestern;
 - (c7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - (c8) Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen, Alkylglucosiden sowie Polyglucosiden;
 - (c9) Mono-, Di- und Trialkylphosphaten sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphaten;
 - (c10) Wollwachsalkoholen;
 - (c11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechende Derivaten;
 - (c12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen;
 - (c13) Polyalkylenglycolen;
 - (c14) Betainen;
 - (c15) Esterquats.
8. Verwendung von Mitteln, enthaltend
- (a) Desoxyribonucleinsäuren und
 - (b) UV-Lichtschutzfiltern

zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

9. Verwendung von Mitteln, enthaltend

- (a) Desoxyribonucleinsäuren
- (b) UV-Lichtschutzfiltern

zur Herstellung von After-Sun Präparaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: -nal Application No
PCT/EP 99/02203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/42 A61K7/48

According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 511 243 A (GESKIS DENISE) 18 February 1983 (1983-02-18) cited in the application page 5, line 27 - line 31 page 6, line 1 - line 9 claims 1,5,6 ---	1,2,6,8, 9
A	DE 43 23 615 A (SCHREINER EDELGARD) 19 January 1995 (1995-01-19) cited in the application claims ---	1
A	WO 95 01773 A (GILCHREST BARBARA A ET AL.) 19 January 1995 (1995-01-19) claims --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 1999

Date of mailing of the international search report

17/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pelli Wablat, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/02203

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 707 354 A (GARLEN DAVID ET AL) 17 November 1987 (1987-11-17) cited in the application claims; examples ----	1-9
P, A	WO 98 38966 A (E L MANAGEMENT CORP) 11 September 1998 (1998-09-11) the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02203

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2511243	A	18-02-1983	NONE	
DE 4323615	A	19-01-1995	NONE	
WO 9501773	A	19-01-1995	US 5470577 A	28-11-1995
			AU 678842 B	12-06-1997
			AU 7325894 A	06-02-1995
			CA 2166530 A	19-01-1995
			DE 69407414 D	29-01-1998
			DE 69407414 T	09-07-1998
			EP 0706369 A	17-04-1996
			ES 2113669 T	01-05-1998
			US 5532001 A	02-07-1996
			US 5580547 A	03-12-1996
			US 5643556 A	01-07-1997
US 4707354	A	17-11-1987	NONE	
WO 9838966	A	11-09-1998	US 5800826 A	01-09-1998
			AU 6678898 A	22-09-1998
			EP 0923366 A	23-06-1999
			ZA 9801839 A	08-09-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02203

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/42 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 511 243 A (GESKIS DENISE) 18. Februar 1983 (1983-02-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 27 - Zeile 31 Seite 6, Zeile 1 - Zeile 9 Ansprüche 1,5,6 ---	1,2,6,8, 9
A	DE 43 23 615 A (SCHREINER EDELGARD) 19. Januar 1995 (1995-01-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1
A	WO 95 01773 A (GILCHREST BARBARA A ET AL.) 19. Januar 1995 (1995-01-19) Ansprüche ---	1

	---/---	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. August 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pelli Wablat, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02203

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 707 354 A (GARLEN DAVID ET AL) 17. November 1987 (1987-11-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ----	1-9
P, A	WO 98 38966 A (E L MANAGEMENT CORP) 11. September 1998 (1998-09-11) das ganze Dokument -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2511243	A	18-02-1983	KEINE		
DE 4323615	A	19-01-1995	KEINE		
WO 9501773	A	19-01-1995	US	5470577 A	28-11-1995
			AU	678842 B	12-06-1997
			AU	7325894 A	06-02-1995
			CA	2166530 A	19-01-1995
			DE	69407414 D	29-01-1998
			DE	69407414 T	09-07-1998
			EP	0706369 A	17-04-1996
			ES	2113669 T	01-05-1998
			US	5532001 A	02-07-1996
			US	5580547 A	03-12-1996
			US	5643556 A	01-07-1997
US 4707354	A	17-11-1987	KEINE		
WO 9838966	A	11-09-1998	US	5800826 A	01-09-1998
			AU	6678898 A	22-09-1998
			EP	0923366 A	23-06-1999
			ZA	9801839 A	08-09-1998